

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年1月3日 (03.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/01660 A1

- (51) 国際特許分類7: H01M 8/02, 8/10
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05662
(22) 国際出願日: 2001年6月29日 (29.06.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2000-196860 2000年6月29日 (29.06.2000) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 坂本 新
(53) (SAKAMOTO, Arata) [JP/JP]. 岡崎博行 (OKAZAKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP).
(74) 代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
(81) 指定国(国内): CA, JP, US.
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITION FOR SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL SEPARATOR, SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL SEPARATOR, SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL AND SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL SYSTEM USING THE SEPARATOR

WO 02/01660 A1 (54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池セバレータ用導電性組成物、固体高分子型燃料電池セバレータ、該セバレータを用いた固体高分子型燃料電池及び固体高分子型燃料電池システム

(57) Abstract: A conductive composition or the like useful for the production of a solid polymer type fuel cell separator. A solid polymer type fuel cell separator, which is currently made by forming grooves by cutting in a carbonaceous or graphite flat plate, poses a high-cost problem. A proposed method of making the separator by injection-molding or compression-molding a resin composition containing a conductive agent raises a problem of difficulty with which a molded product, that has a thickness of up to 2 mm and even portions further reduced in thickness by the presence of irregular portions and grooves, must be uniformly molded. The above problem has been resolved by using a composition, for the above composition, containing graphite particles 55-65 μ m in average diameter and thermoplastic resin and/or thermosetting resin at a weight ratio of 95/5 to 75/25 and having a melt viscosity at 320°C of 100-5000 Pa.s.

/統葉有/



(57) 要約:

本発明は、固体高分子型燃料電池用セパレータを製造するのに有用な導電性組成物等に関する。

固体高分子型燃料電池用セパレータは、炭素質又は黒鉛質平板に切削加工により溝を形成することで製造されているが、コスト高となる等の問題がある。そのため、前記セパレータを、導電剤を含む樹脂組成物を射出成形又は圧縮成型して製造することが提案されているが、厚みが 2 mm 以下で、凹凸部や溝等によってさらに薄肉な部位を有する成形体を均一に成形することが困難という問題があった。

本発明は、前記組成物として、平均粒子径が 55 ~ 65 μ m の黒鉛粒子と熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂とを、重量比 95 / 5 ~ 75 / 25 で含み、溶融粘度が 320 °C において 100 ~ 5000 Pa · s である組成物を用いること等によって、前記問題の解決を図つたものである。

明 細 書

固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物、固体高分子型燃料電池

セパレータ、該セパレータを用いた固体高分子型燃料電池

及び固体高分子型燃料電池システム

5

技 術 分 野

本発明は、固体高分子型燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)用セパレータを製造するのに有用な導電性組成物、固体高分子型燃料電池セパレータ、該セパレータを用いた固体高分子型燃料電池及び固体高分子型燃料電池システムに関する。

10 に関する。

背景技術

固体高分子型燃料電池は、電解質膜としての固体高分子膜(デュポン社のナフィオン膜、ダウケミカル社のダウ膜など)と、この電解質膜の両側に配設されたポーラスな黒鉛質ペーパーと、このペーパーの表面に坦持された電極触媒としての白金合金触媒とを備えている。前記黒鉛質ペーパーの外側に、ガス流路としての溝が形成された多孔質黒鉛板と平板状セパレータとを順次配設するか、又はガス流路としての溝が形成された平板状セパレータを配設することにより、セルは構成されている。

20 前記平板状セパレータには、酸素、水素に対するガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などが要求される。また、溝付きセパレータには、平板セパレータに対する要求性能に加えて、ガス流路の寸法精度が高いことが要求される。さらに、1つの燃料電池を構築するためには、例えば、100～600枚程度のセパレータを積層して配設する必要があるので、セパレータには薄肉化が要求される。特に、最も厚い部分を2mm以下とし、両面に溝を形成することによりバイポーラセパレータの使用枚数を低減するとともに、溝部をできるだけ深くして薄肉部をできるだけ薄く（例えば、0.8mm程度に）設定することが要求される。

このようなセパレータは、フェノール樹脂、炭化収率の高い石油又は石炭系ピ

5 ッチなどのバインダーと炭素粉末との混練物を平板に成形した後、非酸化性雰囲気中で炭化及び黒鉛化処理することにより炭素質又は黒鉛質平板を形成し、さらに切削加工により溝を形成することにより製造されている。例えば、特開平4-
10 214072号公報には、炭化又は黒鉛化可能なバインダーと、炭素繊維と、炭素質粉粒体とを含み、この炭素質粉粒体が、平均粒径25~75μmの粉粒体、平均粒径75~125μmの粉粒体、平均粒径125~175μmの粉粒体からなる炭素質組成物を成形し、黒鉛化することにより燃料電池用炭素材を得ることが開示されている。この公報には、バインダー100重量部に対して、炭素繊維10~75重量部、炭素質粉粒体50~150重量部を含むことも開示され、実施例では、厚み2mmの成形シートを黒鉛化している。

15 しかし、炭質組成物の炭化又は黒鉛化に伴って、ガスに対する不透過性が損なわれるとともに、シート状炭素材に反りや割れが生じやすくなり歩留まりが低下する。さらに、薄肉化と黒鉛質炭素材との切削加工性とを両立させることが困難であるとともに、黒鉛質炭素材を切削加工して溝を形成すると、非常にコスト高となる。

20 そこで、WO 99/49530号には、非炭素質樹脂と導電剤とを含む樹脂組成物を射出成形又は圧縮成形し、燃料電池用セパレータを製造することが提案されている。また、特開昭62-260709号公報には、熱硬化性樹脂10~30重量%と、粒度が50μm以下であるメソカーボン小球体の黒鉛化物とで構成された炭素成形体が開示されている。この文献には厚み0.8mmの薄板を得たことも記載されている。

25 特開昭60-246568号公報には、フェノール樹脂25~30重量%と黒鉛粉末70~75重量%との混合物を、樹脂が黒鉛化しない温度にて加圧成形することにより、リブ付きセパレータを成形する燃料電池用リブ付きセパレータの製造方法が開示されている。この文献には、粒度範囲100~325メッシュ(約150~44μm)に篩い分けた黒鉛粉末を用い、厚み2mmの導電性板を得たことも記載されている。また、リブ付き成形体の成形においては、成形性を向上させるため、樹脂量25重量%を必要とし、体積抵抗が10⁻²Ω・cmオーダーの成形体を得ている。

特開昭59-213610号公報には、熱硬化性樹脂10～25重量%と、黒鉛粉末とで構成された成形体において、黒鉛粉末のアスペクト比が3以下、最大粒径が104μm以下かつその10～80%が50μm以下であり、前記成形体の電気比抵抗が0.03Ω・cm以下である炭素成形体が開示されている。この文献では、扁平な粒子では成形性が劣るため、摩碎によりアスペクト比を3以下にしている。

しかし、これらの組成物は、いずれも成形性が十分でないため、樹脂量を低減した場合（例えば、樹脂量25重量%未満の組成）では、厚みが薄く（例えば、厚みが2mm以下）、溝・リブやマニホールドを有する形状の均一な成形体を得ることが困難である。特に、凹凸部や溝などによりさらに薄肉な部位を有し、かつ厚みの薄い成形体を均一に成形することは困難である。

従って、本発明の目的は、リブ、マニホールドなどとして機能する凹凸部、溝などの複雑な構造を有していても、組成が均一で厚みの薄い成形体を得ることのできる導電性組成物、固体高分子型燃料電池セパレータ及び該セパレータを用いた固体高分子型燃料電池を提供することにある。

本発明の他の目的は、炭化・黒鉛化工程を経ることなく、ガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などの諸特性に優れる固体高分子型燃料電池用セパレータを低コストで得ることのできる導電性組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、切削工程を経ることなく、成形工程を経るだけで、高い導電性、熱伝導性などの特性に加えて、寸法精度の高い溝（ガス流路）を形成できる導電性組成物、この組成物を用いた固体高分子型燃料電池セパレータ及び該セパレータを用いた固体高分子型燃料電池を提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、樹脂の含有量が少量であっても成形流動性が高く、高い成形性を有し、且つ高い導電性を有する成形体を得ることのできる導電性組成物、この組成物を用いた固体高分子型燃料電池用セパレータ、このセパレータを用いた固体高分子型燃料電池及び電池システムを提供することにある。

発明の開示

本発明者は、前記目的を達成するため銳意検討の結果、樹脂と黒鉛粒子とを含む導電性組成物において、特定の平均粒子径を有する黒鉛粒子を用いると、組成物の成形性及び流動性を顕著に高めることができ、成形工程を経るだけで、溝付きプレートなどの複雑な構造を有する成形体を製造する場合であっても、組成が均一で、厚みが薄く、導電性の高い成形体が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物、固体高分子型燃料電池セパレータ、該セパレータを含む固体高分子型燃料電池及び燃料電池システムに係る。また、本明細書は、導電性組成物を成形し、導電性成形体を製造する方法も開示する。

1. 1) 黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分、並びに
2) 熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂を含み、
3) 黒鉛粒子の平均粒子径D 1が、55～65 μmであり、
4) 溶融粘度が、320°Cにおいて $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、

15 且つ

- 5) (黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子)／(熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂)の重量比が、95／5～75／25である固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。

2. 黒鉛小粒子が、平均粒子径D 2 = D 1 × 0.1～D 1 × 0.5 の黒鉛粒子である上記1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
3. 厚みが、2mm以下の成形体を得ることができる上記1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
4. 熱可塑性樹脂が、熱可塑性エンジニアリングプラスチックである上記1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
- 25 5. 熱可塑性樹脂が、ポリフェニレンスルフィド系樹脂である上記1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
6. 上記1～5のいずれかに記載の導電性組成物を射出成形することにより得ることができる固体高分子型燃料電池セパレータ。
7. 上記1～5のいずれかに記載の導電性組成物を圧縮成形することにより

得ることができる固体高分子型燃料電池セパレータ。

8. 平板状成形体である上記 6 又は 7 に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ。

9. 凹凸部又は溝部が形成された平板状成形体である上記 6 又は 7 に記載の
5 固体高分子型燃料電池セパレータ。

10. 厚み方向の体積抵抗が、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である上記 6 又は 7 に記載の
固体高分子型燃料電池セパレータ。

11. 上記 6 又は 7 に記載の固体高分子型燃料電池セパレータを用いた固体高
分子型燃料電池。

10 12. 請求項 6 又は 7 に記載の固体高分子型燃料電池セパレータを用いた固体
高分子型燃料電池システム。

13. 1) 黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分、並びに

2) 熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂を含み、

3) 黒鉛粒子の平均粒子径が、 $5.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ であり、

15 4) 溶融粘度が、 320°C において $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、
且つ、

5) (黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子)／(熱可塑性樹脂及び/又は熱硬
化性樹脂)の重量比が、 $9.5/5 \sim 7.5/2.5$ である溶融混合物を射出
成形することを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータの製造方
法。

20 14. 1) 黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分、並びに
2) 熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂を含み、
3) 黒鉛粒子の平均粒子径が、 $5.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ であり、且つ
4) 溶融粘度が、 320°C において $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、
25 且つ、

5) (黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子)／(熱可塑性樹脂及び/又は熱硬
化性樹脂)の重量比が、 $9.5/5 \sim 7.5/2.5$ である溶融混合物を圧縮
成形することを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータの製造方
法。

本明細書において、粉体粒子の粒度分布は、レーザー光回折法によって測定した値を用いる。特に、測定により得られた累積粒度分布曲線から求めた累積度 20 %、50 %、80 %点での粒子径を用いる。ここで、累積度 50 %の粒径を記号 $D_{50\%}$ で表し、平均粒子径と称す。また、粒度分布の広がりは、累積度 20 %における粒度 ($D_{20\%}$) と、累積度 80 %における粒度 ($D_{80\%}$) との比で表すことができ、前記比 ($D_{80\%}/D_{20\%}$) を「均齊度」と呼ぶ。この均齊度の数値が大きいと、大粒径から小粒径までさまざまな粒子からなるプロードな粒度特性であることを示し、この数値が小さいと、粒径が揃った粒度特性であることを示す。

溶融粘度は、JIS K 7199 に規定する流れ特性試験法に準じて、成形温度 (例えば、320°C)、剪断歪み率 (又は剪断速度) 1000/s で測定した値である。なお、剪断歪み率は、JIS K 7199 に準じて、バレル径 D' とキャビラリー径 d の割合 $D'/d = 10.0$ とし、単位時間当たりの流量から算出した。

15

図面の簡単な説明

図1は、実施例において、厚み方向の体積抵抗を測定するために用いた装置の測定原理を示す図である。

20

発明を実施するための最良の形態

本発明は、

- 1) 黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分、並びに
- 2) 熱可塑性及び/又は熱可塑性樹脂を含み、
- 3) 黒鉛粒子の平均粒子径 D_1 が、55~65 μm であり、
- 4) 溶融粘度が、320°Cにおいて $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、且つ
- 5) (黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子)/(熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂)の重量比が、95/5~75/25 である固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物に係る。

本発明の導電性組成物の溶融粘度は、成形温度、例えば320°Cにおいて、1

$\times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度の範囲から選択でき、 $1 \times 10^2 \sim 4 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (例えば、 $3 \times 10^2 \sim 4 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 程度、より好ましくは $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (例えば、 $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 程度である。

5 ・黒鉛粒子

「黒鉛粒子」とは、黒鉛構造のみからなる粒子又は部分的に黒鉛構造を含んでいる炭素質粒子を意味する。黒鉛粒子は、高い導電性を有するものが好ましい。黒鉛粒子としては、結晶性の高い黒鉛構造を有する粒子が好ましい。

10 黒鉛粒子の体積抵抗は、特に制限されないが、通常約 $10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下、好ましくは約 $10^{-5} \Omega \text{cm}$ 以下、より好ましくは約 $10^{-6} \Omega \text{cm}$ 以下である。

黒鉛粒子として、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などを用いることができる。より具体的には、石油系又は石炭系の針状コークスを素原料とした黒鉛粒子などを例示できる。

15 黒鉛粒子の形状は、特に制限されず、例えば、板状などの無定形状；球状、橢円形状、多角形状(方形など)、ロッド状などを例示できる。板状黒鉛粒子としては、例えば、扁平状、鱗片状、層状、薄片状などを例示できる。黒鉛粒子の形状は、通常、非球形であり、無定形粒子(前記扁平状、鱗片状、層状、薄片状などの板状など)である。

20 人造黒鉛は、通常、 $L_a (110) > \text{約 } 1000 \text{ \AA}$ 、 $L_c (004) > \text{約 } 1000 \text{ \AA}$ (特に $L_c (112) > \text{約 } 100 \text{ \AA}$) の結晶構造を有している。

黒鉛粒子の平均粒子径は、通常 $5.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5.7 \sim 6.3 \mu\text{m}$ 程度である。このような平均粒子径の黒鉛粒子を用いることにより、樹脂量を低減しても、高い導電性を維持しながら、流動性及び射出成形性に優れた導電性組成物を得ることができる。

25 その理由については、概ね次のように考えられる。樹脂と粒子との混合系において、導電性粒子の平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ より小さくなり過ぎると、比表面積の増加に伴って、粒子表面を覆うために必要な樹脂も多くなるので、組成物の粘性が高くなり、成形性が悪くなる。一方、平均粒子径が $65 \mu\text{m}$ よりも大きくなり過ぎると、粒子同士の相互接触によって生じる流動抵抗が大きくなり、組成物の

粘性が高くなる。また、平均粒子径が $65\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きくなり過ぎると、組成の均一性が低下するので、強度、ガス不透過性などが不均一となったり、成形体表面の平滑性が悪くなるなどの問題が生じる。特に、厚みが 2 mm 以下の成形体において、これらの問題が生じる可能性が高い。そのため、適切な粒子径とすることにより、流動性及び射出成形性に優れた導電性組成物を得ることができる。

黒鉛粒子は、セパレータ等の成形体とした場合に、導電骨格を形成するので、高い導電性を有する成形体を得ることができる。また、黒鉛粒子は、導電に寄与する実効断面積を増加させるとともに、比表面積が小さいので、樹脂量を大きく低減しても、ガス透過性が小さく、黒鉛粒子と樹脂との一体性が高く、機械的強度の高い成形体を得ることができる。

黒鉛粒子のブタノール置換真比重は、通常約 2.1 以上（例えば、2.1～2.3 程度）、好ましくは約 2.2 以上（例えば、2.2～2.3 程度）である。

黒鉛粒子の BET 比表面積は、通常 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（例えば、 $1\text{~}5\text{ m}^2/\text{g}$ ）、好ましくは $2\text{~}5\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

また、JIS K 6221 に規定する A 法（ジブチルフタレート (DBP) を使用）による吸油量は、通常 $60\text{~}75\text{ ml}/100\text{ g}$ 程度、好ましくは $65\text{~}73\text{ ml}/100\text{ g}$ 程度である。

平均粒子径が $55\text{~}65\text{ }\mu\text{m}$ 程度である黒鉛粒子の均齊度（D 80% / D 20%）は、例えば、約 5 以下（例えば 1～5 程度）に調整することが有効であり、通常 2～5 程度（例えば、2.2～4.8 程度）、好ましくは 3～5 程度である。

本発明の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物は、溶融粘度が、 320°C において $1\times10^2\text{~}5\times10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となる範囲内で、黒鉛小粒子を含んでいてもよい。黒鉛小粒子としては、平均粒子径 $D_2 = D_1 \times 0.1 \sim D_1 \times 0.5$ の黒鉛粒子などを用いることができる。黒鉛小粒子を用いることにより、燃料電池用セパレータの導電性を向上させることができる。

黒鉛粒子と黒鉛小粒子との割合は、重量比として、通常、前者 / 後者 = $100/0\text{~}60/40$ 程度、好ましくは $100/0\text{~}70/30$ 程度、より好ましくは $100/0\text{~}80/20$ 程度（例えば、 $100/0\text{~}75/25$ 程度）である。特に、黒鉛粒子と黒鉛小粒子との重量比が、 $95/5\text{~}75/25$ 程度、好まし

くは90/10~75/25程度(例えば、85/15~75/25程度)、より好ましくは90/10~80/20程度である組成物は、組成物の流動性又は射出成形性がより高く、また、導電性のより高い成形体を得ることができる。

組成物全体に対する黒鉛小粒子の含有量は、通常約30重量%以下(例えば、5~30重量%程度)、好ましくは約25重量%以下(例えば、3~25重量%程度)、さらに好ましくは約20重量%以下(例えば、3~20重量%程度)であり、特に好ましくは5~20重量%(特に10~20重量%)程度である。

黒鉛小粒子の平均粒子径D2は、通常D2=D1×0.1~D1×0.5程度であり、好ましくはD1×0.1~D1×0.3程度であり、より好ましくはD1×0.1~D1×0.2程度である。

平均粒子径D2は、D1の値に応じて適宜設定することができ、通常5~25μm程度であり、好ましくは7~20μm程度、さらに好ましくは8~12μm程度である。

黒鉛小粒子として、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などを用いることができる。黒鉛小粒子の形状は、特に制限されず、例えば、板状などの無定形状；球状、橢円形状、多角形状(方形など)、ロッド状などを例示できる。板状黒鉛小粒子としては、例えば、扁平状、鱗片状、層状、薄片状などを例示できる。これらの中では、球状(球状黒鉛小粒子)、鱗片状(鱗片状天然黒鉛小粒子)、薄片状粒子(薄片状天然黒鉛小粒子)が好ましい。黒鉛小粒子は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

球状黒鉛は、粗い粒子間の間隙に対する充填性が高いので、効率よく導電性を向上できる。また、鱗片状又は薄片状粒子は、球状黒鉛と同じく粗い粒子間の間隙に対する充填性が高く、導電骨格として機能する黒鉛粒子(粗い粒子)と面接触するので、効率よく導電性を向上できる。なお、平均粒子径がD2で示される黒鉛小粒子としては、結晶構造においてLcやLaが大きな結晶性黒鉛粒子(例えば、結晶構造が発達した高結晶性黒鉛粒子)が使用できる。

球状黒鉛小粒子には、メソカーボンマイクロビーズ(以下、単に「MCMB」という)の黒鉛化品、球状化された天然及び人造黒鉛などが含まれる。MCMBは、高度に結晶が配向し、黒鉛類似の構造を有する球状体(メソフェーズ小球体)で

ある。MCMBは、公知の方法により製造することができる。例えば、特公平1-27968号公報、特開平1-242691号公報などに記載の方法により製造することができる。

薄片状又は鱗片状天然黒鉛小粒子は、例えば、高結晶性天然黒鉛を公知の方法により（例えば硫酸を用いて）膨張化処理し、ジェットミルなどにより粉碎する方法などにより得ることができる。膨張化処理によって黒鉛結晶の積層構造が、層間で剥離する。このような生成物を粉碎することにより、非常に平面的な黒鉛小粒子（鱗片又は薄片状黒鉛小粒子）が得られる。このような粒子は、加圧によって容易に圧縮可能である。薄片状天然黒鉛小粒子の平均粒子径は、粉碎操作などにより任意に調整できる。

黒鉛小粒子を用いた場合には、成形時に導電性成分を高密度で充填することができるため、より高い導電性を示す成形体を得ることができる。また、成形体の内部応力が緩和され、成形体に反りや変形が生じるのを防止できる。さらには、黒鉛小粒子は、組成物の流動性を改善するとともに、造粒安定性及び分散性を向上させることができる。

本発明の導電性組成物は、熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂を含んでいる。本発明において用いる熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂は、炭化又は黒鉛化されていない「非炭素質樹脂」であれば、特に制限されず、例えば、約700°C以下（特に約500°C以下）の温度で熱処理された非炭素質樹脂、成形履歴を受けた非炭素質樹脂なども用いることができる。

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂（フェノール類とホルムアルデヒドと必要により共縮合成分との反応により生成する樹脂など）、フルフラール樹脂、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂など）、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、アミノ樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂など）などが例示できる。熱硬化性樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体など）、ポリエステル系樹脂（ポリアルキレンテレ

フタレート、ポリアルキレンナフタレートなどの芳香族ホモポリエステル又はこれらのコポリエステル、ポリアリレート系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂など)、ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂など)、ポリスチレン系樹脂(スチレンなどのスチレン系単量体の単独又は共重合体など)、アクリル系樹脂(メタクリル酸メチルなどのアクリル系単量体の単独又は共重合体など)、ポリアミド樹脂(脂肪族ポリアミド(ポリアミド6, ポリアミド66, ポリアミド610など)、芳香族ポリアミド(メタキシリレンジアミンーアジピン酸共重合体MXD-6など)など)、ポリアリーレンエーテル系樹脂(ポリフェニレンエーテル系樹脂)、ポリアリーレンスルフィド系樹脂(ポリフェニレンスルフィド系樹脂)、ポリアリールエーテルケトン系樹脂(ポリエーテルエーテルケトン系樹脂など)、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリアリールスルホン系樹脂(ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂など)、フッ素系樹脂(ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのフッ素含有単量体の単独又は共重合体)などが例示できる。これらの熱可塑性樹脂も単独で又は二種以上組合せて使用できる。

樹脂としては、重金属などのイオン成分を実質的に含まないイオンフリー樹脂が好ましい。

固体高分子型燃料電池の作動温度は、通常80°C程度である。そのため、高温での耐久性の高い樹脂、例えば、加水分解などによる劣化が生じにくいエンジニアリングプラスチックが好ましく、熱可塑性エンジニアリングプラスチック(ポリアリレート系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリーレンエーテル系樹脂、ポリアリーレンスルフィド系樹脂、ポリアリールエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリアリールスルホン系樹脂など)が特に好ましい。特に、耐薬品性及び強度の高い樹脂が好ましい。例えば、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂(レゾール型又はノボラック型樹脂)、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂などが好ましい。熱可塑性樹脂としては、成形性、耐薬品性、耐久性、機械的強度などの点から、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フッ素系樹脂などが好

ましい。

フェノール樹脂には、通常のレゾール樹脂、ノボラック樹脂、及びフェノール類とアルデヒド類と共に縮合成分（尿素、グアナミン、メラミン、フルフラール、含窒素化合物など）との反応により生成するフェノール樹脂（共重合フェノール樹脂）も含まれる。

ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、ポリフェニレンスルフィド骨格を有していればよく、ポリフェニレンスルフィドと同族ポリマー（例えば、ポリフェニレンスルフィドケトンPPSK、ポリフェニレンスルフィドスルホンPPSS、ポリビフェニレンスルフィドPBPSなど）も含まれる。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、部分的な架橋構造を有していてもよく、架橋構造を有していないてもよい。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、直鎖構造を有する直鎖型（通常、リニア型又はセミリニア型と称する）であってもよく、分岐構造を有する分岐型であってもよいが、通常、直鎖型ポリフェニレンスルフィド系樹脂が好ましい。さらに、ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、ベンゼン環に置換基（例えば、C₁₋₄アルキル基など）を有していてもよい。ポリフェニレンスルフィド系樹脂の分子量は、例えば、重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ 程度、好ましくは $1.5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 程度である。

樹脂の溶融粘度は、成形温度において、例えば、 $1 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （ $10 \sim 500$ ポイズ）程度、好ましくは $1 \sim 40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （例えば、 $2 \sim 40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）程度、さらに好ましくは $1 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （例えば、 $2 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）程度の範囲内であり、通常 $2 \sim 25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度、特に $2 \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度の樹脂が有利に使用される。成形温度における溶融粘度が低い樹脂を用いると、樹脂量を低減できるだけでなく、同じ樹脂量であっても導電性を改善できるようである。なお、成形温度は、樹脂の種類などに応じて適宜選択でき、通常 $100 \sim 350^\circ\text{C}$ 程度、例えば、樹脂の溶融温度以上の温度、例えば、 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ ）、好ましくは $220 \sim 330^\circ\text{C}$ 程度である。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、例えば、 $300 \sim 340^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $310 \sim 330^\circ\text{C}$ 程度（例えば約 320°C ）の成形温度で成形できる。

樹脂の分子量は、樹脂の種類などに応じて適宜選択できる。熱硬化性樹脂の分

子量は、重量平均分子量として、通常 $500\sim 5\times 10^4$ 程度、好ましくは $0.1\times 10^4\sim 1\times 10^4$ 程度である。熱可塑性樹脂の分子量は、重量平均分子量として、通常 $1\times 10^4\sim 100\times 10^4$ 程度、好ましくは $2\times 10^4\sim 50\times 10^4$ 程度である。

5 樹脂の形態は、特に制限されず、液状、粉粒状などを例示できるが、通常、粉粒状の形態で使用される。樹脂粉粒体の平均粒子径は、組成物の均一性、成形性などを損なわない限り特に制限されず、通常 $1\sim 100\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $3\sim 50\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ 程度である。

10 本発明では、特定の平均粒子径の黒鉛粒子（好ましくは特定の均齊度の粒度を有する黒鉛粒子）を用いるので、黒鉛粒子の比表面積や吸油量を低減できる。そのため、樹脂の含有量が少なくても、流動性及び成形性が高く、一体性、機械的強度の高いセパレータなどの成形体を得ることができる。また、炭化又は黒鉛化工程を経ることなく、高い導電性及び熱伝導性を示すセパレータを高い生産性で経済的に有利に得ることができる。

15 (a)黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分と、(b)熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂からなる樹脂成分との割合は、成形体とした時に、導電性、機械的強度、熱伝導性などを損なわない範囲であれば特に制限されない。(a)導電性成分と(b)樹脂成分との重量比は、通常、前者/後者 $=95/5\sim 75/25$ 程度であり、好ましくは $87/13\sim 73/27$ 程度、より好ましくは $82/18\sim 73/27$ 程度である。

20 本発明の導電性組成物は、造粒用のバインダーを含んでいてもよい。バインダーは、組成物を造粒する場合などに、必要に応じて添加する。バインダーとしては、アクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の樹脂バインダー；カルボキシメチルセルロース、スターチなどを例示できる。これらの中では、ポリアクリル酸ナトリウムが好ましい。バインダーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。バインダーの使用量(エマルジョンなどの場合には、固形分の量)は、得られる樹脂組成物の溶融粘度が所定の範囲内であれば特に制限されないが、導電性成分 100 重量部に対して、通常 $0\sim 10$ 重量部程度であり、好ましくは $0\sim 5$ 重量部程度である。

本発明の導電性組成物には、必要に応じて、更に、カップリング剤、離型剤、滑剤、可塑剤、硬化剤、硬化助剤、安定剤、界面活性剤などの添加剤を配合してもよい。

導電性組成物の形態は、特に制限されず、粉末状混合物であってもよいが、成形体の導電性、熱伝導性などに関する異方性を改善するため、粒状組成物（造粒体（コンパウンド））としてもよい。このような粒状組成物（例えば、ペレット状、顆粒状などのコンパウンド）を用いると、樹脂の偏析などがなく、均質で特性が均一化した成形体を高い成形安定性及び再現性で製造できる。前記粒状組成物（造粒体）は、慣用の方法、例えば、転動造粒法、混合又は撹拌造粒法、流動層造粒法、押出造粒法、噴霧造粒法などの方法を利用して、導電性粒子と粉粒状樹脂と必要により他の成分とを造粒することにより調製できる。簡便な造粒方法として、例えば、導電性粒子と樹脂とを混合しながら、滴下、噴霧などの添加方法により液体又はバインダー液を添加する方法を例示することができる。

黒鉛粒子と黒鉛小粒子とを併用することにより、黒鉛粒子単独の場合よりも造粒性を改善することができる。即ち、予め黒鉛小粒子と粉粒状樹脂とを混合し、得られた混合物（予備分散体）と黒鉛粒子とを用いて造粒すればよい。予め黒鉛粒子以外の成分を混合することにより、均一な混合物を得やすい。例えば、射出成形などにより成形する場合には、造粒物を用いることにより、組成物の原料分離を防止できるので、組成の均一な成形体を得やすい。また、圧縮成形する場合には、黒鉛粒子が配向性の高い場合であっても、造粒により得られた粒状組成物を用いて成形体を製造すると、黒鉛粒子の配向を無秩序化できるので、導電性又は熱伝導性の点で等方性のセパレータなどの成形体を得ることができる。

なお、前記予備分散体は、黒鉛小粒子と粉末状樹脂とを用いて調製してもよく、黒鉛粒子と樹脂とに高剪断力を作用させて解碎又は粉碎しながら混合することにより調製してもよい。

予備分散体は、混合機又は混練機（ヘンセルミキサー、スーパーミキサー、ニーダー、押出機など）を用いて、乾式又は湿式混合・混練のいずれで調製してもよい。

予備分散体における黒鉛小粒子の割合は、樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~

10 重量部程度、好ましくは0.5～7重量部程度、さらに好ましくは1～5重量部程度であってもよい。

前記予備分散体と黒鉛粒子との造粒は、前記と同様に慣用の造粒法により行うことができる。例えば、予備分散体と黒鉛粒子とを混合しながら、滴下、噴霧などの添加方法により液体又はバインダー液を添加することにより造粒できる。

なお、造粒時に添加する液体としては、有機溶媒（アルコール類、エステル類、ケトン類など）も使用できるが、通常、水が使用される。

バインダー液としては、種々のバインダーのエマルジョンなどを例示できる。バインダーとしては、アクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の樹脂バインダー；カルボキシメチルセルロース、スターチなどを例示できる。これらの中では、ポリアクリル酸ナトリウムが好ましい。バインダーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

バインダーの使用量(固形分の量)は、得られる樹脂組成物の溶融粘度が所定の範囲内であれば特に制限されないが、導電性成分100重量部に対して、通常0～10重量部程度であり、好ましくは0～5重量部程度である。また、液体（特に水）の添加量は、造粒法に応じて適当に選択でき、転動造粒法、混合又は攪拌造粒法では、例えば、粉体混合物100重量部に対して、10～100重量部程度の範囲から選択できる。

造粒により得られた粒状組成物（造粒体）の形状は、特に制限されず、球状、20 楕円体状、柱状などであってもよい。粒状組成物（造粒体）のサイズは、例えば、平均粒子径0.2～3mm程度、好ましくは0.3～2mm程度、さらに好ましくは0.4～1.5mm程度である。

本発明の導電性組成物は、成形性が高く、厚みが薄く複雑な形状であっても均一な成形体を成形できる。さらに、樹脂の使用量を大きく低減でき、未焼成（未炭化及び未黒鉛化）の樹脂を使用しているにも拘わらず、高い導電性を有する成形体を得ることができる。そのため、本発明の導電性組成物を用いると、種々の形状の導電性成形体、例えば、平板状成形体（導電性プレートなど）、複雑な形状や構造の成形体（リブ、マニホールドなどによる凹凸部、溝部などが形成された平板状成形体、導電性プレートなど）を形成可能である。本発明の導電性組成物

を用いて製造した成形体は、固体高分子型燃料電池セパレータとして好適に用い
ることができる。

成形体の厚みは、特に制限されず、0.2～3 mm (例えば、0.8～2.5 mm)
程度であってもよい。本発明の導電性組成物を用いると、導電性粒子の含有量が
5 多く樹脂量が少なくとも、厚みが約2.5 mm以下、より好ましくは2.0 mm以
下 (例えば、0.5～2 mm程度)、より好ましくは約1.7 mm以下 (例えば、0.
5～1.5 mm程度)、さらに好ましくは0.5～1.3 mm程度、特に0.7～1.2
mm程度の均質なプレートを成形できる。

本発明の導電性組成物を用いると、厚み方向の体積抵抗約50 mΩ・cm以下
10 (例えば、1～50 mΩ・cm程度)、好ましくは5～45 mΩ・cm程度、さら
に好ましくは10～40 mΩ・cm (例えば、20～40 mΩ・cm) 程度の成
形体のみならず、約35 mΩ・cm以下 (例えば、10～35 mΩ・cm程度、
好ましくは15～35 mΩ・cm程度) の成形体を成形できる。

本発明の導電性組成物を用いると、面方向の体積抵抗が、約20 mΩ・cm以
15 下 (例えば1～15 mΩ・cm程度)、好ましくは1～10 mΩ・cm程度の成形
体を形成できる。

このように、厚みが薄く複雑な構造を有していても、良好な成形性及び流れ性
を発揮し、しかも導電性の高い成形体を得ることができるため、本発明の導電性
組成物は、ガス流路としての溝部、マニホールドの貫通孔などを有する燃料電池
20 用セパレータ (又は導電性プレート) を成形するのに有用である。燃料電池用セ
パレータは、表面が平坦な平板状成形体であってもよく、少なくとも一方の面 (特
に両面) に溝が形成された平板状成形体であってもよい。

本発明の導電性組成物の成形体 (プレート又はセパレータ (特に固体高分子型燃
料電池用セパレータなど)) の厚み方向の熱伝導率は、2～60 W/mK (例えば、
25 3～60 W/mK) 程度、好ましくは5～60 W/mK程度、さらに好ましくは
10～60 W/mK程度であってもよい。

さらに、成形体の見掛け密度 (嵩密度) は、1.1～2.2 g/cm³ 程度の範
囲から選択でき、例えば、1.7～2.1 g/cm³ 程度、好ましくは1.8～
2.1 g/cm³ (例えば、1.8～2 g/cm³) 程度である。さらに、成形体

の曲げ強度は、30～200 MPa（例えば、30～150 MPa）程度、好ましくは50～200 MPa程度である。

本発明の固体高分子型燃料電池セパレータは、本発明の導電性組成物を慣用の成形法、例えば、射出成形、圧縮成形（熱プレス成形など）などにより、成形することにより得ることができる。例えば、平均粒子径が55～65 μm の黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分、並びに熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂、更に必要に応じてバインダーを混合し、得られた混合物の溶融粘度を、320°Cにおいて $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内となるように調整した後、当該導電性組成物を金型内に充填して成形する方法などにより得ることができる。成形方法としては、製造コストなどの点において、射出成形が好ましい。

例えば、射出成形の場合、特定の粒子径の黒鉛粒子及び樹脂を含む導電性組成物を溶融混練し（必要により、ペレット状、顆粒状などのコンパウンドを調製して溶融混練し）、成形温度で所定の金型に射出成形することにより成形体（平板状プレート）を製造できる。

射出成形の場合、射出圧力は、通常10～130 MPa程度、好ましくは10～100 MPa程度である。成形温度（シリンダ温度）は、通常100～350°C程度（例えば、樹脂の溶融温度以上の温度、例えば、200～350°C）、好ましくは220～330°C程度である。金型温度は、通常180～320°C程度、好ましくは200～310°C程度である。

圧縮成形の場合には、例えば、圧力2～200 MPa程度（例えば、10～100 MPa程度）、成形温度100～350°C程度（例えば、樹脂の溶融温度以上の温度、例えば、200～350°C）、好ましくは220～330°C程度で、前記導電性組成物を金型内で加熱して加圧成形することにより成形体（平板状プレート）を製造できる。

金型は、セパレータの表面形態に応じて適宜選択できる。例えば、平滑面又は平坦面を有する金型を用いて、平滑面を有する平板状セパレータを成形してもよく、凹凸部を有する金型（特に連続した凸部（突条）又は溝を有する溝付き金型）を用いることにより凹凸部を有するセパレータ（特に溝付きセパレータ）を成形

してもよい。

本発明の方法によると、炭化又は黒鉛化工程及び切削工程を経ることなく、炭化温度以下の成形工程のみで経済的に成形体を製造できる。さらに、金型として、連続した凸部(突条)又は溝を形成した金型(射出成形や圧縮成形法では、キャビ

5 ティ側及びコア側のうち少なくとも一方(特にコア側)に連続した凸部(突条)又は溝を形成した金型)を用いることにより、溝付きセパレータを低成本でありながら高い精度で得ることができる。

本発明では、特定の導電性組成物を用いるので、凹凸部や溝などの複雑な構造を有していても、均一で厚みの薄い成形体を成形できる。また、炭化・黒鉛化工程を必要とすることなく、ガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などの諸特性に優れる導電性成形体(固体高分子型燃料電池用セパレータなどの導電性プレートなど)を得ることができる。さらに、切削工程を経ることなく、成形工程を経るだけで、高い導電性、熱伝導性などの特性に加えて、寸法精度の高い溝、ガス流路などを形成できる。

15 本発明の組成物から得られる成形体を、セパレータとして用いて、固体高分子型燃料電池を製造することができる。固体高分子型燃料電池は、セパレータの他に、電解質膜として機能する固体高分子膜、アノード、カソード、電極触媒などを備えている。

20 固体高分子膜としては、パーカルオロカーボンスルホン酸膜、ポリトリフルオロスチレンスルфон酸膜、ポリスチレンスルfonyl酸膜、フェノールスルfonyl酸膜などのイオン交換基としてスルfonyl酸基を有するイオン交換基を有するイオン交換樹脂などを用いることができる。これらの中では、パーカルオロカーボンスルホン酸膜が好ましい。

アノード又はカソードとしては、多孔質黒鉛などを用いることができる。

25 電極触媒としては、白金合金触媒などを用いることができる。電極触媒は、電極表面に担持されていてもよい。

固体高分子型燃料電池に、水素供給手段、酸素供給手段などを設けることにより固体高分子型燃料電池システムとすることができる。水素供給手段と固体高分子型燃料電池との接続方法は、電池のアノードに水素が供給される限り特に制限

されない。酸素供給手段と固体高分子型燃料電池との接続方法は、電池のカソードに酸素が供給される限り特に制限されない。

水素供給手段としては、メタンガス、液化天然ガス、メタノール等の炭化水素系燃料から水蒸気改質などにより水素を製造する手段などを用いることができる。

5

産業上の利用可能性

本発明の導電性組成物の成形体は、燃料電池セパレータ、特に固体高分子型燃料電池セパレータとして、好適に用いることができる。

10

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、下記の材料を用いた。

(1) 黒鉛粒子

針状コークスを素原料とし、温度2800℃で黒鉛化を施した後、粉碎及び分级操作を行い、下記の高結晶性人造黒鉛粒子を得た。

(1a) 平均粒子径100μmの黒鉛粒子（比較例）は、D20% = 70μm、D80% = 150μmであり、均齊度D80% / D20% = 2.1であり、BET比表面積は2m² / g、ジブチルフタレート（DBP）を用いた吸油量65ml / 100gであった。この黒鉛粒子のJIS-R-7222によるブタノール置換真比重は2.24であった。

(1b) 平均粒子径70μmの黒鉛粒子（比較例）は、D20% = 28μm、D80% = 118μmであり、均齊度D80% / D20% = 4.2であり、BET比表面積は3m² / g、ジブチルフタレート（DBP）を用いた吸油量70ml / 100gであった。この黒鉛粒子のJIS-R-7222によるブタノール置換真比重は2.24であった。

(1c) 平均粒子径が65μmの黒鉛小粒子（実施例）は、D20% = 27μm、D80% = 115μmであり、均齊度D80% / D20% = 4.3であり、BET比表面積は3m² / g、ジブチルフタレート（DBP）を用いた吸油量は70ml / 100gであった。

1／100 g であった。この黒鉛粗粒の J I S - R - 7 2 2 2 によるブタノール置換真比重は、2.24 であった。

(1d) 平均粒子径 60 μm の黒鉛粒子（実施例）は、D 20% = 24 μm 、D 80% = 110 μm であり、均齊度 D 80% / D 20% = 4.6 であり、B E T 比表面積は 4 m^2/g 、ジブチルフタレート (D B P) を用いた吸油量 70 m1／100 g であった。この黒鉛粒子の J I S - R - 7 2 2 2 によるブタノール置換真比重は 2.24 であった。

(1e) 平均粒子径が 55 μm の黒鉛小粒子（実施例）は、D 20% = 23 μm 、D 80% = 103 μm であり、均齊度 D 80% / D 20% = 4.5 であり、B E T 比表面積は 4 m^2/g 、ジブチルフタレート (D B P) を用いた吸油量 70 m1／100 g であった。この黒鉛粗粒の J I S - R - 7 2 2 2 によるブタノール置換真比重は、2.24 であった。

(1f) 平均粒子径 50 μm の黒鉛粒子（比較例）は、D 20% = 20 μm 、D 80% = 90 μm であり、均齊度 D 80% / D 20% = 4.5 であり、B E T 比表面積は 5 m^2/g 、ジブチルフタレート (D B P) を用いた吸油量 70 m1／100 g であった。この黒鉛粒子の J I S - R - 7 2 2 2 によるブタノール置換真比重は 2.24 であった。

(1g) 平均粒子径が 25 μm の黒鉛小粒子（比較例）は、D 20% = 10 μm 、D 80% = 42 μm であり、均齊度 D 80% / D 20% = 4.2 であり、B E T 比表面積は 8 m^2/g 、ジブチルフタレート (D B P) を用いた吸油量 80 m1／100 g であった。この黒鉛粗粒の J I S - R - 7 2 2 2 によるブタノール置換真比重は 2.24 であった。

(1h) 平均粒子径が 15 μm の黒鉛小粒子（比較例）は、D 20% = 7 μm 、D 80% = 34 μm であり、均齊度 D 80% / D 20% = 4.8 であり、B E T 比表面積は 10 m^2/g 、ジブチルフタレート (D B P) を用いた吸油量 85 m1／100 g であった。この黒鉛粗粒の J I S - R - 7 2 2 2 によるブタノール置換真比重は 2.24 であった。

（2）予備分散体を調整するための黒鉛小粒子

(2a) 樹脂粉末を含む予備分散体を調整するための黒鉛小粒子として、鱗片状

天然黒鉛をジェットミルにて微粉碎し平均粒子径 10 μm の天然黒鉛の粉末を得た。

(2b) 樹脂粉末を含む予備分散体を調整するための黒鉛小粒子として、人造黒鉛をジェットミルにて微粉碎し平均粒子径 10 μm の黒鉛粉末を得た。

5 (3) 樹脂

(3a) セミリニア型ポリフェニレンスルフィド系樹脂 (320°Cでの溶融粘度 30 Pa·s (300 ps)、重量平均分子量 28,000~35,000) を用いた。この樹脂粉末の平均粒子径は 20 μm である。

10 (3b) セミリニア型ポリフェニレンスルフィド系樹脂 (320°Cでの溶融粘度 5 Pa·s (50 ps)、重量平均分子量 18,000~25,000) を用いた。この樹脂粉末の平均粒子径は 20 μm である。

実施例 1~3 及び比較例 1~4

(樹脂予備分散体)

表 1 に示す割合で天然黒鉛小粒子(2a)、粉末状ポリフェニレンスルフィド樹脂 15 (3b) を高速回転ミキサー中に仕込み 10 分間解碎混合を行い、樹脂粉末が均一に分散した予備分散体を調整した。

(造粒)

20 転動造粒装置 (千代田技研 (株) 製、「オムニミキサー」) に、上記で調製した予備分散体、人造黒鉛粒子 100 μm (1a)、人造黒鉛粒子 70 μm (1b)、人造黒鉛粒子 65 μm (1c)、人造黒鉛粒子 60 μm (1d)、人造黒鉛粒子 55 μm (1e)、人造黒鉛粒子 50 μm (1f) 又は人造黒鉛小粒子 25 μm (1g) を表 1 に示す割合で仕込み、回転速度 120 rpm で攪拌しながら、水を滴下又は噴霧して添加し、湿式造粒した。なお、水の使用量は、投入原料 (粉体混合物) 全体 100 重量部 25 に対して 40~50 重量部の範囲で調整した。メッシュ径の異なる JIS 標準篩 (目開き 2.36 mm, 1.7 mm, 1.18 mm, 0.85 mm, 0.6 mm, 0.42 mm) を順次重ね、造粒された粒状体の最頻度径を測定したところ、最頻度径は 0.85 mm~0.42 mm であり、粒状体全体の 60~95 重量% であった。

(成形)

外寸 20 cm × 23 cm × 2 mm の射出成型用金型を用いて、射出成形を行った。金型の両面には、18 cm × 20 cm の領域(active area)に 44 本の平行した溝(幅: 2 mm、長さ: 19 cm、深さ: 0.5 mm、溝間隔: 2 mm)が刻んであり、この金型を用いることにより両面に所定の溝を有する成形体が得られる。

5 最大型締圧力: 300 t、最大射出圧力: 1 t/cm² の射出成形機を用いた。

得られたペレット形態の粒状組成物(粒状体)をフィーダーに投入し、金型温度: 300 °C、射出圧力: 400 ~ 1000 kg/cm² (40 ~ 100 MPa)、成形温度(シリンダ温度): 320 °C の条件で成形した。成形できたものについては、冷却後、溝が形成された状成形体を得た。結果を表 1 に示す。

10 (体積抵抗)

得られた成形体の両面の溝を切削研磨し、溝を有する領域から 10 cm × 10 cm の平板を切り出した。この平板を用いて、以下に示す水銀電極法を用いた 4 端子法により、厚み方向の抵抗を測定した。図 1 に示すように、各々電流端子(2)及び電圧端子(1)を備えた樹脂製のカップ(3)をサンプル(4)である上記平板の表裏面に圧着し、両カップの内部を水銀(5)で満たした。定電流発生装置(6)から電流端子へ 120 mA を通電した時に電圧端子間に生ずる電位差(voltage drop)を電圧計(7)を用いて測定し、以下の式から厚み方向の抵抗を算出した。

$$R = (V \times S) / (I \times t)$$

20 [式中、R は厚み方向の抵抗(Ω cm)、V は電圧端子間に生じる電位差(V)、S は水銀の接触面積(cm²)、I は電流値(A)及び t はサンプルの厚み(cm)を示す。] 面方向の体積抵抗は、JIS-K-6911 に従って測定した。

表 1

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例3	比較例4
黒鉛粒子 100 μ m(重量部)	65						
黒鉛粒子 70 μ m(重量部)		65					
黒鉛粒子 65 μ m(重量部)			65				
黒鉛粒子 60 μ m(重量部)				65			
黒鉛粒子 55 μ m(重量部)					65		
黒鉛粒子 50 μ m(重量部)						65	
黒鉛粒子 25 μ m(重量部)							65
鱗片状天然黒鉛細粒子(重量部)	15	15	15	15	15	15	15
PPS樹脂(重量部)	20	20	20	20	20	20	20
成形圧力(kg/cm ²)	成形不能	成形不能	650	450	700	成形不能	成形不能
厚さ(mm)	---	---	2.00	2.00	2.00	---	---
嵩密度(g/cm ³)	---	---	1.96	1.97	1.98	---	---
厚み方向体積抵抗(m Ω ·cm)	---	---	27.8	31.3	33.5	---	---
組成物の溶融粘度 (320°C, $\times 10^3$ Pa·s)	1.82	1.79	1.16	0.85	1.24	2.92	8.55

注)成形不能とは、成形圧力が1200kg/cm²を越えても射出成形できなかつたことを示す。

実施例4～6及び比較例5～8（導電性粒子の粒子径）

（造粒）

粉末状ポリフェニレンスルフィド樹脂（3a）と、人造黒鉛粒子100μm（1a）、人造黒鉛粒子70μm（1b）、人造黒鉛粒子65μm（1c）、人造黒鉛粒子60μm（1d）、人造黒鉛粒子55μm（1e）、人造黒鉛粒子50μm（1f）又は人造黒鉛小粒子15μm（1h）とを表2に示す割合でミキサーに仕込み、10分間混合を行い、樹脂粉末が均一に分散した分散体を調整した。

転動造粒装置（千代田技研（株）製、「オムニミキサー」）に、上記で調製した分散体を仕込み、回転速度120rpmで攪拌しながら、水を滴下又は噴霧して添加し、湿式造粒した。なお、水の使用量は、投入原料（粉体混合物）全体100重量部に対して40～50重量部の範囲で調整した。メッシュ径の異なるJIS標準篩（目開き2.36mm, 1.7mm, 1.18mm, 0.85mm, 0.6mm, 0.42mm）を順次重ね、造粒された粒状体の最頻度径を測定したところ、最頻度径は0.85mm～0.42mmであり、粒状体全体の60～95重量%であった。

（成形）

金型（外寸20cm×23cm）を用いて、両面に溝が形成されたプレートを圧縮成形により製造した。金型の両面には、44本の平行した溝（幅：2mm、長さ：19cm、深さ：0.5mm、溝間隔：2mm）が刻んであり、この金型を用いることにより、両面に所定の溝を有する成形体が得られる。上記で得られたペレット形態の粒状組成物（粒状体）100gを金型に投入し、成形圧力500kg/cm²（50.0MPa）、320℃×10分間の条件で成形し、冷却後、プレート状成形体（20cm×23cm角）の厚さ、嵩密度及び面方向と厚み方向の電気抵抗（体積固有抵抗）を測定した。厚み方向及び面方向の電気抵抗は、実施例1と同様の方法で測定した。また、組成物の溶融粘度を測定した。結果及び得られた成形体の外観を表2に示す。

なお、厚みが、0.5mm以上2mm未満の薄い成形体は、投入する原料を所定量まで減ずる以外は、上記と同様の方法により、容易に得られる。

表 2

	比較例 5	比較例 6	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 7	比較例 8
黒鉛粒子 100 μ m (重量部)	8.0						
黒鉛粒子 70 μ m (重量部)		8.0					
黒鉛粒子 65 μ m (重量部)			8.0				
黒鉛粒子 60 μ m (重量部)				8.0			
黒鉛粒子 55 μ m (重量部)					8.0		
黒鉛粒子 50 μ m (重量部)						8.0	
黒鉛粒子 15 μ m (重量部)							8.0
... P P S樹脂 (重量部)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
組成物の溶融粘度 (320°C, $\times 10^3$ Pa·s)	4.00	3.95	4.90	3.83	3.91	5.11	26.1
厚み (mm)	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
蓄密度 (g/cm ³)	1.94	1.96	1.96	1.96	1.97	1.94	1.96
厚み方向の体積抵抗 (m Ω ·cm)	25.4	25.7	30.0	33.4	35.2	50.1	54.5
面方向の体積抵抗 (m Ω ·cm)	5.50	5.53	6.33	6.37	6.21	8.74	9.46
成形体の外観	カスレ 溝の欠け	カスレ 溝の欠け	良好	良好	カスレ	カスレ	カスレ

実施例 7～9 及び比較例 9～11 (導電性粒子と樹脂との割合)

粉末状ポリフェニレンスルフィド樹脂 (3a) と、人造黒鉛粒子 $60 \mu\text{m}$ (1d) とを表 3 に示す割合でミキサーに仕込み、10 分間混合を行い、樹脂粉末が均一に分散した分散体を調整した。転動造粒装置 (千代田技研 (株) 製、「オムニミキサー」) に分散体を仕込み、回転速度 120 rpm で攪拌しながら、上記実施例 4 と同様にして、湿式造粒した。得られたペレット形態の粒状組成物 (粒状体) を上記実施例 4～6 と同様にして加熱加圧成形し、プレート状成形体 (20 cm × 23 cm 角) の成形体を得た。この成形体の厚み、嵩密度及び厚み方向と面方向の体積抵抗を測定した。厚み方向及び面方向の電気抵抗は、実施例 1 と同様の方法で測定した。また、組成物の溶融粘度を測定した。結果及び得られた成形体の外観を表 3 に示す。

なお、厚みが、0.5 mm 以上 2 mm 未満の薄い成形体は、投入する原料を所定量まで減ずる以外は、上記と同様の方法により、容易に得られる。

表 3

	比較例 9	比較例 10	実施例 7	実施例 8	実施例 5	実施例 9	比較例 11
黒鉛粒子 60 μm (重量部)	90	87	85	82	80	75	70
PPS樹脂 (重量部)	10	13	15	18	20	25	30
(320°Cでの溶融粘度 30Pa·s)							
組成物の溶融粘度	7.50	5.62	5.00	4.42	3.83	2.40	1.38
厚み (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1
高密度 (g/cm ³)	2.02	2.01	2.00	1.98	1.96	1.95	1.85
厚み方向の体積抵抗 (m Ω ·cm)	26.0	29.5	30.8	32.3	33.4	48.1	87.7
面方向の体積抵抗 (m Ω ·cm)	4.63	5.03	5.98	6.39	6.37	9.2	21.6
成形体の外観	カスレ 溝の欠け	カスレ 溝の欠け	良好	良好	良好	良好	良好

実施例 10～15

(樹脂予備分散体)

表4に示す割合で人造黒鉛小粒子(2b)、粉末状ポリフェニレンスルフィド樹脂(3b)を高速回転ミキサー中に仕込み10分間混合し、樹脂粉末が均一に分散し

5 予備分散体を調製した。

転動造粒装置(千代田技研(株)製、「オムニミキサー」)に、上記で調製した予備分散体と、人造黒鉛粒子60 μ m(1d)とを表4に示す割合で仕込み、上記実施例4～6と同様にして湿式造粒した。得られたペレット形態の粒状組成物(粒状体)を上記実施例4～6と同様にして加熱加圧成形し、プレート状成形体(2.0cm×2.3cm角)の成形体を得た。この成形体の厚み、嵩密度及び厚み方向と面方向の体積抵抗を測定した。厚み方向および面方向の体積抵抗は、実施例1と同様の方法で測定した。また、組成物の溶融粘度を測定した。結果及び得られた成形体の外観を表4に示す。

10 なお、厚みが、0.5mm以上2mm未満の薄い成形体は、投入する原料を所定量まで減ずる以外は、上記と同様の方法により、容易に得られる。

表 4

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
黒鉛粒子 60 μm (重量部)	7.5	7.0	6.7	6.5	6.0	6.0
人造黒鉛細粒子 10 μm (重量部)	5	1.0	1.5	1.5	2.0	1.5
PPS樹脂(重量部)	2.0	2.0	1.8	2.0	2.0	2.5
組成物の溶融粘度 (320°C, $\times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)	1.50	1.47	1.21	0.84	1.68	1.07
厚み (mm)	2.0	2.0	2.0	2.1	2.0	2.1
高密度 (g / cm^3)	1.96	1.97	1.97	1.96	2.00	1.90
厚み方向の体積抵抗 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	33.8	35.2	27.4	31.3	34.7	49.5
面方向の体積抵抗 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	7.11	7.5	5.99	6.95	6.86	13.9
成形体の外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好

請求の範囲

1. 1) 黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分、並びに
2) 熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂を含み、
3) 黒鉛粒子の平均粒子径D 1が、55～65 μmであり、
5 4) 溶融粘度が、320℃において $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、
且つ
5) (黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子)／(熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂)の重量比が、95／5～75／25である固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
- 10 2. 黒鉛小粒子が、平均粒子径D 2 = D 1 × 0.1～D 1 × 0.5の黒鉛粒子である請求項1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
3. 厚みが2mm以下の成形体を得ることができる請求項1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
- 15 4. 熱可塑性樹脂が、熱可塑性エンジニアリングプラスチックである請求項1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
5. 熱可塑性樹脂が、ポリフェニレンスルフィド系樹脂である請求項1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用導電性組成物。
6. 請求項1～5のいずれかに記載の導電性組成物を射出成形することにより得ることができる固体高分子型燃料電池セパレータ。
- 20 7. 請求項1～5のいずれかに記載の導電性組成物を圧縮成形することにより得ることができる固体高分子型燃料電池セパレータ。
8. 平板状成形体である請求項6又は7に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ。
- 25 9. 凹凸部又は溝部が形成された平板状成形体である請求項6又は7に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ。
10. 厚み方向の体積抵抗が、50 mΩ・cm以下である請求項6又は7に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ。
11. 請求項6又は7に記載の固体高分子型燃料電池セパレータを用いた固体

高分子型燃料電池。

1 2. 請求項 6 又は 7 に記載の固体高分子型燃料電池セパレータを用いた固体高分子型燃料電池システム。

1 3. 1) 黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分、並びに

5 2) 熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂を含み、

3) 黒鉛粒子の平均粒子径が、55～65 μm であり、

4) 溶融粘度が、320℃において $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、

且つ

10 5) (黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子)／(熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂)の重量比が、95／5～75／25 である溶融混合物を射出成形することを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータの製造方法。

1 4. 1) 黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子からなる導電性成分、並びに

2) 熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂を含み、

15 3) 黒鉛粒子の平均粒子径が、55～65 μm であり、且つ

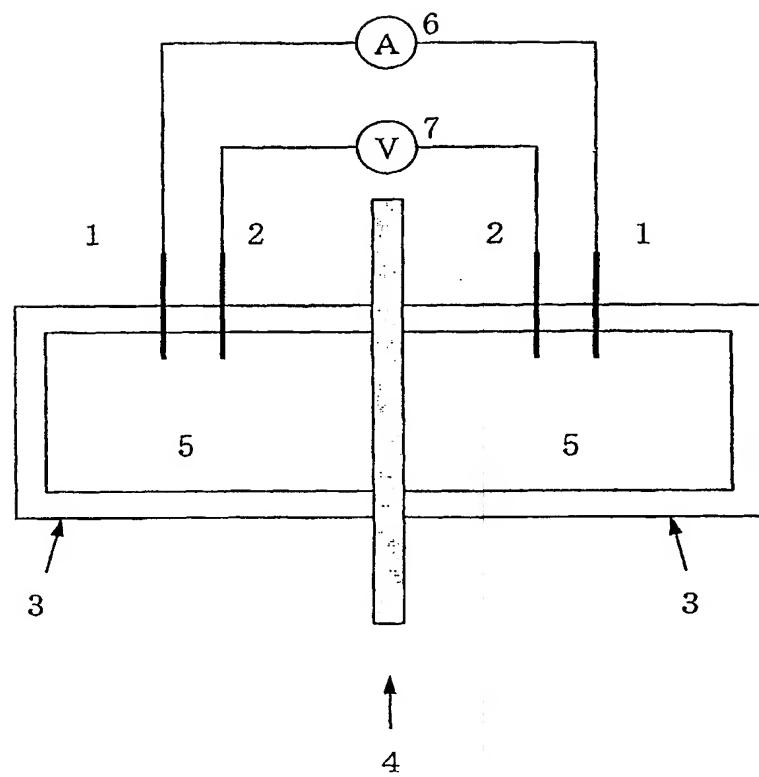
4) 溶融粘度が、320℃において $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、

且つ

20 5) (黒鉛粒子及び必要に応じて黒鉛小粒子)／(熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂)の重量比が、95／5～75／25 である溶融混合物を圧縮成形することを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータの製造方法。

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M 8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M 8/02, H01M8/10, C08L101/00, C08L 3/04, H01B 1/24Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-334927 A (Oowada Carbon Kogyo K.K.), 18 December, 1998 (18.12.98) (Family: none)	1-14
A	WO 99/49530 A1 (Osaka Gas Co., Ltd. & Kanebo, Ltd.), 30 September, 1999 (30.09.99) (Family: none)	1-14
A	JP 11-53943 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 26 February, 1999 (26.02.99) (Family: none)	1-14
A	JP 11-354137 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 December, 1999 (24.12.99) (Family: none)	1-14
A	JP 2000-17179 A (Nichias Corporation), 18 January, 2000 (18.01.00) (Family: none)	1-14
A	JP 2000-40517 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00) (Family: none)	1-14
A	JP 2000-90941 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 31 March, 2000 (31.03.00) (Family: none)	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 September, 2001 (25.09.01)Date of mailing of the international search report
02 October, 2001 (02.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP 2001-52721 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01) (Family: none)	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' H01M 8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' H01M 8/02, H01M8/10, C08L101/00, C08L 3/04,
H01B 1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-334927 A (大和田カーボン工業株式会社) 18. 12月. 1998 (18. 1 2. 98) (ファミリーなし)	1~14
A	WO 99/49530 A1 (大阪瓦斯株式会社 & 鐘紡株式会社) 30. 9月. 1999 (3 0. 09. 99) (ファミリーなし)	1~14
A	JP 11-53943 A (吳羽化学工業株式会社) 26. 2月. 1999 (26. 02. 99) (フ アミリーなし)	1~14
A	JP 11-354137 A (日立化成工業株式会社) 24. 12月. 1999 (24. 12. 99)	1~14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25. 09. 01	国際調査報告の発送日 02.10.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 4 X 8414

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	(ファミリーなし) JP 2000-17179 A(ニチアス株式会社)18.1月.2000(18.01.00)(ファミリーなし)	1~14
A	JP 2000-40517 A(東海カーボン株式会社)8.2月.2000(08.02.00)(ファミリーなし)	1~14
A	JP 2000-90941 A(日清紡績株式会社)31.3月.2000(31.03.00)(ファミリーなし)	1~14
PA	JP 2001-52721 A(大阪瓦斯株式会社)23.2月.2001(23.02.01)(ファミリーなし)	1~14